

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238544
(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.CI. C07D301/12
B01J 31/34
C07D303/04

(21)Application number : 2002-030738 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 07.02.2002 (72)Inventor : HIROTA SHOJI
HAGITANI KOJU

(54) METHOD FOR PRODUCING EPOXIDES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a more economical method for producing epoxides environmentally excellently by using hydrogen peroxide.

SOLUTION: This method for producing the epoxide comprises reacting an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a tungsten oxide that is obtained by reacting a tungsten compound with hydrogen peroxide, a phase transfer catalyst and a tribasic alkali metal phosphate or an alkali earth phosphate. As the tungsten compound, for example, a tungsten metal, tungsten carbide, tungsten boride, tungsten sulfide, or the like, are cited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-238544
(P2003-238544A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 7 D 301/12
B 0 1 J 31/34
C 0 7 D 303/04

識別記号

F I
C 0 7 D 301/12
B 0 1 J 31/34
C 0 7 D 303/04

デ-コード (参考)
4 C 0 4 8
Z 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-30738(P2002-30738)
(22) 出願日 平成14年2月7日 (2002.2.7)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 広田 将司
大阪府高槻市塙原2丁目10番1号 住友化
学工業株式会社内
(72) 発明者 萩谷 弘寿
大阪府高槻市塙原2丁目10番1号 住友化
学工業株式会社内
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシド類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 過酸化水素を用い、環境面で優れ、より経
済的なエポキシド類の製造方法を提供すること。

【解決手段】 タングステン化合物と過酸化水素とを反応
せしめてなるタングステン酸化物、相間移動触媒および
リン酸三アルカリ金属塩もしくはリン酸アルカリ土類金
属塩の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応さ
せることを特徴とするエポキシド類の製造方法。タング
ステン化合物としては、例えばタングステン金属、炭化
タングステン、ホウ化タングステン、硫化タングステン
等が挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】タングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなるタングステン酸化物、相間移動触媒およびリン酸三アルカリ金属塩もしくはリン酸アルカリ土類金属塩の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシド類の製造方法。

【請求項2】タングステン化合物が、タングステン金属、タングステンと第IIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第IVb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物およびタングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載のエポキシド類の製造方法。

【請求項3】第IIb族元素が、ホウ素である請求項2に記載のエポキシド類の製造方法。

【請求項4】第VIb族元素が、炭素である請求項2に記載のエポキシド類の製造方法。

【請求項5】第Vb族元素が、リンである請求項1に記載のエポキシド類の製造方法。

【請求項6】第VIb族元素が、酸素または硫黄である請求項1に記載のエポキシド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシド類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシド類は、樹脂をはじめとする各種化学製品およびその合成中間体等として重要な化合物であり、その製造方法として、例えばオレフィン類を、m-クロロ過安息香酸や過酢酸等の過酸で酸化する方法が知られている。しかしながら、過酸は、比較的高価で、取扱いに注意を要し、また反応後の後処理も面倒であるため、過酸を用いないエポキシド類の製造方法の開発が望まれていた。

【0003】近年、過酸化水素が、安価で、取扱いが容易で、しかも反応後には無害な水となる、クリーンで優れた酸化剤として注目を集めており、過酸化水素を用いてオレフィン類からエポキシド類を製造する方法が報告されている。例えば① α -アミノメチルホスホン酸、相間移動触媒およびタングステン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させる方法(特開平8-27136号公報)やのリン酸類、相間移動触媒およびタングステン酸類の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させる方法(J. Org. Chem., 48, 3831 (1983))等が報告されているが、①の方法は、高価で、吸湿性が高く、取扱いに注意を要する α -アミノメチルホスホン酸を用いなければならないという点で、②の方法は、環境面や労働安全衛生面で問題のある1, 2-ジクロロエタンを溶媒としている点で、工

業的な観点からは、必ずしも十分満足し得る方法とはいえないかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような状況のもと、本発明者らは、過酸化水素を用い、環境面で優れ、より経済的なエポキシド類の製造方法を開発すべく、鋭意検討したところ、入手が容易なタングステン金属やホウ化タングステン等のタングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなるタングステン酸化物、相間移動触媒およびリン酸三ナトリウム等のリン酸三アルカリ金属塩もしくはリン酸カルシウム等のリン酸アルカリ土類金属塩の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることにより、エポキシド類を製造することができるを見出し、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、タングステン化合物と過酸化水素とを反応せしめてなるタングステン酸化物、相間移動触媒およびリン酸三アルカリ金属塩もしくはリン酸アルカリ土類金属塩の存在下に、

10 オレフィン類と過酸化水素とを反応させることを特徴とするエポキシド類の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】原料に用いられるオレフィン類は、分子内に一つ以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する化合物であればよく、該二重結合を形成する二つの炭素原子は、水素原子のほか、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基、シリル基、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。

【0007】アルキル基としては、例えばメチル基、エ

30 チル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基、後述するシリル基、後述するハロゲン原子等が挙げられる。

40 【0008】アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等およびこれらフェニル基、ナフチル基等を構成する芳香環に、例えばアルキル基、アルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、例えばアセチル基、プロピオニル基等のアシル基等の置換基が置換した、例えば2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基等が

挙げられる。

【0009】アラルキル基としては、前記したアルキル基と前記したアリール基とから構成されるものが挙げられ、例えばベンジル基、フェニルエチル基、4-フルオロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-クロロベンジル基等が挙げられる。

【0010】シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等のトリアルキルシリル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0011】また、オレフィン性炭素-炭素二重結合を構成する炭素原子の置換基が一緒になって、環構造の一部を形成していくもよく、環構造としては、例えばシクロブタン環、シクロペタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロドデカン環等が挙げられる。もちろんかかる環構造は、前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記シリル基、前記ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0012】かかるオレフィン類としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、4, 4-ジメチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、ビニルシクロペタン、ビニルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、スチレン、4-(tert-ブチル)スチレン、アリルベンゼン、4-メトキシスチレン、サフロール、オイゲノール、3, 4-ジメトキシ-1-アリルベンゼン等の一置換オレフィン、

【0013】例えば2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-ベンテン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘプテン、2-メチル-1-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、2-ノネン、2-メチル-2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、5-デセン、2-メチル-1-ウンデセン、シクロペタン、シクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、メチレンシクロヘキサン、β-メチルスチレン、スチルベン、イソサフロール、イソオイゲノール、β-ビネン、ノルボルネン等の二置換オレフィン、

【0014】例えば2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ベンテン、2-メチル-2-ヘキセン、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、2-メチル-2-ヘプテン、1-メチルシクロペタン、1-メチルシクロヘキセン、1-(tert-ブチル)シクロヘキセン、1-イソプロビルシクロヘキセン、2-カレン、3

-カレン、α-ビネン等の三置換オレフィン、例えば2, 3-ジメチル-2-ブテン、2, 3, 4-トリメチル-2-ベンテン等の四置換オレフィン等が挙げられる。

【0015】かかるオレフィン類の中には、幾何異性体や光学異性体が存在するものがあるが、本発明には、単独の幾何異性体や光学異性体を用いてもよいし、幾何異性体の混合物や光学異性体の混合物を用いてもよい。

【0016】タングステン化合物としては、例えばタングステン金属、タングステンと第IIb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第IVb族元素とからなるタングステン化合物、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物等の単独または混合物が挙げられる。

【0017】タングステンと第IIb族元素化合物としては、例えばホウ化タングステン等が、タングステンと第IVb族元素化合物とからなるタングステン化合物としては、例えば炭化タングステン等が、タングステンと第Vb族元素とからなるタングステン化合物としては、例え

20 リン化タングステン、窒化タングステン等が、タングステンと第VIb族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば酸化タングステン、硫化タングステン、タングステン酸等が挙げられる。

【0018】かかるタングステン化合物の中でも、タングステン金属、炭化タングステン、ホウ化タングステン、硫化タングステンが好ましい。また、粒径の細かいタングステン化合物を用いることが、タングステン酸化物の調製をより容易にするという点で好ましい。

【0019】かかるタングステン化合物と過酸化水素とを反応させることにより、タングステン酸化物が調製される。過酸化水素としては、通常水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1~60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釀、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により、調製することができる。

【0020】タングステン酸化物を調製する際の過酸化水素の使用量は、タングステン化合物に対して、通常3モル倍以上、好ましくは5モル倍以上であり、その上限は特にない。

【0021】タングステン化合物と過酸化水素との反応は、通常水溶液中で実施される。もちろん例えばジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラ

ヒドロフラン等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばtert-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒等の有機溶媒中または該有機溶媒と水との混合溶媒中で実施してもよい。

【0022】タンゲステン酸化物の調製時の調製温度は、通常-10~100°Cである。

【0023】タングステン化合物と過酸化水素とを、水中もしくは有機溶媒中で反応させることにより、金属化合物の全部もしくは一部が溶解し、金属酸化物を含む均一溶液もしくは懸濁液を調製することができるが、該金属酸化物を、例えば濃縮処理等により調製液から取り出して、触媒として用いてもよいし、該調製液をそのまま触媒として用いてもよい。

【0024】タングステン化合物と過酸化水素との接触効率を向上させるため、タングステン酸化物調製液中でタングステン化合物が十分分散するよう攪拌しながら反応を行うことが好ましい。またタングステン化合物と過酸化水素の接触効率を高め、金属酸化物調製時の制御をより容易にするという点で、例えば粉末状のタングステン化合物等粒径の小さなタングステン化合物を用いることが好ましい。

【0025】リン酸三アルカリ金属塩としては、例えば
リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム等が挙げられ、
リン酸アルカリ土類金属塩としては、例えばリン酸カル
シウム、ビロリン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、
ビロリン酸マグネシウム等が挙げられる。かかるリン酸
三アルカリ金属塩もしくはリン酸アルカリ土類金属塩
は、いずれか一方を用いてもよいし、混合して用いても
よい。また、かかるリン酸アルカリ金属塩もしくはリン
酸アルカリ土類金属塩は、無水物を用いてもよいし、水
和物を用いてもよい。

【0026】リン酸三アルカリ金属塩もしくはリン酸アルカリ土類金属塩の使用量は、タンゲステン酸化物に対して、通常0.1～4モル倍、好ましくは0.3～2モル倍である。

【0027】かかるリン酸三アルカリ金属塩もしくはリン酸アルカリ土類金属塩は、予め上記したタンゲステン酸化物調製の際に、用いてもよい。

【0028】相間移動触媒としては、例えば第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、大環状ポリエーテル類等が挙げられ、第四級アンモニウム塩が好ましい。

〔0028〕第四級アンモニウム塩としては、例えばト

10029) 第四級ノブモニウム塩としては、例えはトリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリオクチルエチルアンモニウムクロリド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ニオリルジメチルアンモニウムクロリド、トリ

ブリリルシメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリカブリルメチルアンモニウムクロリド、トリデシルメチルアンモニウムクロリド、トリヘキシルメチルアンモニ

ウムクロリド、トリドデシルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、N-ラウリルビリジニウムクロリド、N-セチルビリジニウムクロリド、N-ラウリルビコリニウムクロリド等の第四級アンモニウムクロリド類、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、臭素イオンに代わった第四級アンモニウムブロミド類、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、ヨウ素イオンに代わった第四級アンモニウムヨーダイト類、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、亜硫酸イオンに代わった第四級アンモニウム亜硫酸塩、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、硫酸イオンに代わった第四級アンモニウム硫酸塩、前記第四級アンモニウムクロリド類を構成する塩素イオンが、硫酸水素イオンに代わった第四級アンモニウム硫酸水素塩等が挙げられる。

【0030】第四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムプロミド等が、大環状ポリエーテル類としては、例えば12-クラウン-4、18-クラウン-6、ベンゾ-18-クラウン-6等が挙げられる。

【0031】かかる相間移動触媒を用いる場合のその使用量は、オレフィン類に対して、通常0.0005モル倍以上であり、その上限は特にないが、経済的な面を考慮すると、実用的には、オレフィン類に対して、1モル倍以下である。また、かかる相間移動触媒は、予め上記したタングステン酸化物調製の際に用いてもよい。

80 【0032】オレフィン類と反応させる過酸化水素としては、通常過酸化水素水が用いられる。もちろん過酸化水素／有機溶媒溶液を用いてもよい。過酸化水素水もしくは過酸化水素／有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1～6.0重量%である。

【0033】過酸化水素の使用量は、オレフィン類に対して、通常0.8モル倍以上、好ましくは1モル倍以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎても経済的に不利になりやすいため、実用的には、オレフィン類0に対して、5モル倍以下、好ましくは3モル倍以下である。

〔0034〕金属酸化物触媒の使用量は、金属として、オレフィン類に対して、通常0.001~0.95モル倍、好ましくは0.005~0.1モル倍である。

【0035】オレフィン類と過酸化水素との反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、例えはヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、例えはジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロ

フラン、ジグライム等のエーテル系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばtert-ブタノール等の第三級アルコール系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒等が挙げられる。水溶媒または有機溶媒の使用量は特に制限されない。

【0036】本反応は、通常タングステン化合物、相間移動触媒、リン酸三アルカリ金属塩もしくはリン酸アルカリ土類金属塩、オレフィン類および過酸化水素を接触、混合させることにより行われ、その混合順序は制限されない。また、例えばタングステン化合物、過酸化水素、リン酸三アルカリ金属もしくはリン酸アルカリ土類金属塩、相間移動触媒およびオレフィン類を接触、混合させて、タングステン酸化物の調製操作と、オレフィン類と過酸化水素との反応を、同時にあってよい。

【0037】反応温度は、通常0～130°Cであり、通常常圧条件下で実施されるが、減圧あるいは加圧条件下で実施してもよい。

【0038】反応の進行と共に、エポキシド類が生成するが、かかる反応の進行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

【0039】反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、例えば亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、目的とするエポキシド類を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および/または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、エポキシド類を取り出すことができる。取り出したエポキシド類は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等通常の精製方法によりさらに精製してもよい。

【0040】かくして得られるエポキシド類としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシベンタン、4, 4-ジメチル-1, 2-エポキシベンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘブタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシヘキサン、1-(tert-ブチル)-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-(tert-ブチル)-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2-カレンオキシド、3-カレンオキシド、 α -ビネンオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、2, 3, 4-トリメチル-2, 3-エポキシベンタン等が挙げられる。

4-ジメトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロパン、2, 3-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシプロパン、2-メチル-1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘブタン、3, 4-エポキシヘブタン、2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオクタン、2, 3-エポキシノナン、

10 【0041】2-メチル-1, 2-エポキシノナン、3, 4-エポキシノナン、4, 5-エポキシノナン、5, 6-エポキシデカン、2-メチル-1, 2-エポキシウンデカン、シクロヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド、4-メチルシクロヘキセンオキシド、シクロヘブテンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロデセンオキシド、シクロドデセンオキシド、 β -メチルスチレンオキシド、スチルベンオキシド、イソサフロールオキシド、1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1, 2-エポキシプロパン、 β -ビネンオキシド、ノルボルネンオキシド、2-メチル-2, 3-エポキシブタン、2-メチル-2, 3-エポキシベンタン、2-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 3-エポキシヘキサ-4-エン、2-メチル-2, 3-エポキシヘブタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-(tert-ブチル)-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2-カレンオキシド、3-カレンオキシド、 α -ビネンオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、2, 3, 4-トリメチル-2, 3-エポキシベンタン等が挙げられる。

20 【0042】
【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0043】実施例1
還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、シクロオクテン4.4g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90°Cで2時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ(内部標準法)により分析したところ、シクロオクテンオキシドの収率は98%であった

30 (シクロオクテン基準)。

40 【0044】
【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0045】実施例1
還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、シクロオクテン4.4g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90°Cで2時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ(内部標準法)により分析したところ、シクロオクテンオキシドの収率は98%であった

50 (シクロオクテン基準)。

【0044】実施例2

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、2-オクテン4.5g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温70°Cで4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、2,3-エボキシオクタンを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、2,3-エボキシオクタンの収率は、75%であった（2-オクテン基準）。

【0045】実施例3

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、3-カレン5.5g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温70°Cで4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、3-カレンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、3-カレンオキシドの収率は、80%であった（3-カレン基準）。

【0046】実施例4

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、3-カレン5.5g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、室温で96時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、3-カレンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、3-カレンオキシドの収率は、97%であった（3-カレン基準）。

【0047】実施例5

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、ホウ化タングステン0.16gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物

0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、シクロオクテン4.4g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90°Cで4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、シクロオクテンオキシドの収率は、88%であった（シクロオクテン基準）。

10 【0048】実施例6

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、炭化タングステン0.16gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、シクロオクテン4.4g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90°Cで4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、シクロオクテンオキシドの収率は、91%であった（シクロオクテン基準）。

20 【0049】実施例7

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、硫化タングステン0.20gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物

0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、シクロオクテン4.4g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90°Cで4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、シクロオクテンオキシドを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、シクロオクテンオキシドの収率は、62%であった（シクロオクテン基準）。

40 【0050】実施例8

還流冷却管を付した100mLシュレンク管を窒素置換し、室温で、タングステン金属0.15gおよび30重量%過酸化水素水7.2gを仕込み、内温50°Cで15分攪拌し、タングステン酸化物調製液を得た。該調製液を室温まで冷却し、リン酸三ナトリウム・12水和物0.2gを添加し、3分攪拌した後、これに、1-オクテン4.5g、トリオクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩0.19gおよびトルエン8mLからなる溶液を仕込み、内温90°Cで4時間攪拌、保持し、反応させた。得られた反応液を冷却した後、分液処理し、1,2-エ

11
ポキシオクタンを含む有機層を得た。該有機層をガスクロマトグラフィ（内部標準法）により分析したところ、1, 2-エボキシオクタンの収率は、27%であった（1-オクテン基準）。1-オクテンの転化率は、30%であった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、入手が容易タンゲステ*

ン金属、ホウ化タンゲステン等のタンゲステン化合物と過酸化水素とから容易に調製できるタンゲステン酸化物、相間移動触媒およびリン酸三アルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩の存在下に、オレフィン類と過酸化水素とを反応させることにより、エポキシド類が得られるため、工業的に有利である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C048 AA01 AA02 AA05 BB02 BC01
CC01 UU03 XX02
4G069 AA02 AA08 BA21B BB04A
BB04B BB10B BB14B BC02B
BC60A BC60B BC60C CB07
CB73 DA08